

# ガス流量変調法によるプラズマ分光分析の高感度化

著者	我妻 和明
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/41536">http://hdl.handle.net/10097/41536</a>

# 研究成果報告書

ガス流量変動法によるプラズマ分光分析の高感度化

課題番号 09640713

平成9年度－平成11年度 科学研究費補助金（基盤研究(C)(2)）

平成12年3月

研究代表者

我妻 和明

（東北大学・金属材料研究所）

## 1. ま え が き

表記、科学研究費に関する研究組織、研究経費、及び研究発表の詳細は以下に示す通りである。

### (1) 研究組織

研究代表者：我妻和明（東北大学金属材料研究所、助教授）

研究分担者：松田秀幸（東北大学金属材料研究所、助手）

研究協力者：窪田和正（東北大学工学研究科大学院生）

### (2) 研究経費

科学研究費補助金（基盤研究(C)(2)）研究経費

平成9年度	1 8 0 0 千円
平成10年度	6 0 0 千円
平成11年度	6 0 0 千円
計	3 0 0 0 千円

### (3) 研究発表

#### 原著論文

(1) K.Kubota and K. Wagatsuma: "Application of plasma gas flow modulation technique for accurate estimation of the emission intensities in ICP-AES", Analytical Sciences, (2000) to be submitted.

(2) H. Matsuta, K. Kitagawa, and K. Wagatsuma: "Characteristics of a 40.68-MHz radio frequency boosted low power glow discharge lamp", Spectrochimica Acta Part B, 54B (1999) 1783-1792.

(3) K. Wagatsuma and H. Matsuta: "Control of d.c. bias current in radio-frequency glow discharge source and its emission characteristics", Spectrochimica Acta Part B, 54B (1999) 527-535.

(4) K. Wagatsuma and H. Matsuta: "Application of a bias-current modulation technique to radio-frequency glow discharge optical emission spectrometry", Analytical Sciences, 15 (1999) 517-523.

(5) K. Wagatsuma: "Analytical performance of a radiofrequency- powered glow discharge excitation source associated with bias voltage modulation", Fresenius J. Analytical Chemistry, 363 (1999), 333-338.

(6) H. Matsuta and K. Wagatsuma: "Advanced helium glow discharge emission source by conducting d.c. self-bias current in the 13.56 MHz radio frequency plasma", *Analytical Sciences*, 15 (1999) 319-320.

(7) 我妻和明: "自己バイアス電流導入法による高周波グロー放電発光分析における検出限界の改善"、鉄と鋼、85 (1999) 34-38.

(8) 我妻和明: "バイアス電圧制御型高周波グロー放電励起源の分光特性と発光分析への応用"、分析化学、48 (1999) 95-101.

#### 関連原著論文

(9) K. Wagatsuma: "Depth profiling of thin surface layers using the amplitude modulation method in radiofrequency-powered glow discharge optical emission spectrometry", *Surface and Interface Analysis*, 27 (1999) 63-69.

(10) 我妻和明、檀崎祐悦、山下昇: "グロー放電発光分析法と誘導結合プラズマ発光分析法におけるランタノイド元素の分光特性の比較"、分析化学、48 (1999) 349-363.

(11) 我妻和明: "グロー放電発光分光分析における最適分析線の選択要件"、分析化学、48 (1999) 457-461.

(12) K. Wagatsuma: "Analytical performance of high-voltage neon plasma in glow discharge optical emission spectrometry": *Fresenius J. Analytical Chemistry*, 364 (1999), 780-782.

(13) Y. Danzaki, K. Takada, K. Wagatsuma, and M. Oku: "Mutual interference coefficients obtained for 639 emission lines of 68 elements in routine analysis by ICP-AES", *Fresenius J. Analytical Chemistry*, 364 (1999), 549-550.

(14) K. Wagatsuma and Y. Danzaki: "Non-Boltzmann distribution among energy levels of singly-ionized vanadium in dc glow discharge and rf inductively coupled discharge plasmas", *J. Analytical Atomic Spectrometry*, 14 (1999) 1727-1730.

#### 総説論文

(15) K. Wagatsuma: "Glow discharge optical emission spectroscopy- The fundamental principles", *High Temperature Materials and Processes*, 17 (1998) 97-116.

#### 学会等発表

(1) 松田秀幸、我妻和明: "ヘリウムを放電ガスに用いた高電圧パルスグリムグロー放

- 電発光分光分析装置の開発(1)”、日本分析化学会第58回分析化学討論会(1997);講演要旨集 p.49.
- (2) 我妻和明、山下昇:”グロー放電発光分光法におけるアルカリ金属元素の分光特性と検出限界”、日本分析化学会第58回分析化学討論会(1997);講演要旨集 p.51.
- (3) 我妻和明、松田秀幸:”振幅変調を応用した高周波グロー放電プラズマへの試料導入量の制御”、日本分析化学会第46年会(1997);講演要旨集 p.58.
- (4) 松田秀幸、我妻和明:”ヘリウムを放電ガスに用いた高電圧パルスグリムグロー放電発光分光法(2)”、日本分析化学会第46年会(1997);講演要旨集 p.59.
- (5) 我妻和明:”直流励起および高周波励起グロー放電発光分析法における分析精度の比較”、日本鉄鋼協会第134秋季講演大会(1997);材料とプロセス 10(1997) 1484.
- (6) 我妻和明、檀崎祐悦、山下昇:”グロー放電発光分光法における希土類元素の分析線の選択—ICP発光分析法との比較—”、日本分析化学会第59回分析化学討論会(1998);講演要旨集 p.116.
- (7) 松田秀幸、我妻和明、北川邦行:”40.68 MHz高周波グリムグロー放電管の開発とその分光特性”、日本分析化学会第59回分析化学討論会(1998);講演要旨集 p.116.
- (8) 我妻和明、松田秀幸、北川邦行:”自己バイアス電圧変調法による高周波グロー放電励起源の制御とその発光分析への応用”、日本分析化学会第59回分析化学討論会(1998);講演要旨集 p.117.
- (9) 松田秀幸、我妻和明、北川邦行:”自己バイアス電流制御型高周波ヘリウムグリムグロー放電管の開発とその分光特性”、日本分析化学会第47年会(1998);講演要旨集 p.231.
- (10) 檀崎祐悦、高田九二雄、我妻和明:”高周波誘導型プラズマとグロー放電プラズマにおけるI価イオン線の励起機構の比較”、日本分析化学会第47年会(1998);講演要旨集 p.231.
- (11) 我妻和明、山下昇:”固体試料直接分析のための高輝度グロー放電プラズマ励起源の開発”、日本鉄鋼協会第136回秋季講演大会(1998);材料とプロセス 11(1998) 1351.
- (12) 窪田和正、我妻和明:”ICP-AESにおけるプラズマ直接変調法の提案と定量下限の向上”、日本分析化学会第60回分析化学討論会(1999);講演要旨集 p.38.
- (13) 我妻和明、松田秀幸:”高感度元素分析のためのバイアス電流変調型高周波グロー放電励起源の開発”、日本分析化学会第48年会(1999);講演要旨集 p.40.

- (14) 我妻和明、山下昇：“グロー放電発光分光分析法の鉄鋼分析への応用”、日本鉄鋼協会第138秋季講演大会(1999)；材料とプロセス 12(1999) 1460.
- (15) 我妻和明、松田秀幸：“バイアス電流導入型高周波グロー放電管の分光特性に及ぼす励起周波数の影響－6.78 MHzと13.56 MHzの比較”、1999年機器分析東京討論会(1999)；講演要旨集 p.104.
- (16) K. Wagatsuma and H. Matsuta: "Control of d.c. bias current in radio- frequency glow discharge sources for enhancement of the emission intensities", Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXI (1999) Ankara-Turkey; Book of Abstract p.361.
- (17) K. Wagatsuma: "Analytical performance of a radio-frequency powered glow discharge spectrometry associated with bias voltage modulation", The 26th Annual Conference of the Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies (1999) Vancouver- Canada; Book of Abstract p.229.
- (18) K. Kubota and K. Wagatsuma: "Application of plasma gas flow modulation technique for accurate estimation of the emission intensities in ICP-AES", CITAC99 Japan Symposium on Practical Realization of Metrology in Chemistry for the 21st Century (1999) Tsukuba-Japan.

#### 講演会等依頼・招待講演

- (1) 我妻和明：“発光分光分析用励起源としての高周波グロー放電プラズマ－その制御法についての2、3の試み－”、プラズマ分光分析研究会第43回講演会(1998)、東北大学金属材料研究所講堂.
- (2) 我妻和明：“固体試料の直接分析のための高輝度原子発光プラズマ励起源の開発”、「分離機能とセンシング機能の化学」セミナー(1999)、東北大学工学部青葉記念会館.
- (3) 我妻和明：“グロー放電発光分光法の材料分析への応用” 日本学術振興会製鋼第19委員会、製鋼計測化学研究会(1999)、東北大学工学部青葉記念会館.
- (4) 我妻和明：“グロー放電プラズマ励起源の分析科学への応用” 理学電機工業（株）第41回研究発表会(1999)、理学電機工業（株）第一会議室.
- (5) 我妻和明：“発光分光分析励起源のためのグロー放電プラズマの新しい制御法”、第3回分析化学東京シンポジウム(1999)；講演要旨集 p.230.



## 2. 研究目的

従来より元素分析の分野では、**ICP**プラズマやグロー放電プラズマを励起源とする発光分光分析が広範に使用されてきた。この分析法は多くの元素について比較的検出感度が高くしかも検量線範囲が広いという、有利な特長を持ち、これまで様々な材料分析に対応してきた。一方、最近の材料科学の目覚ましい進展は、今までにないタイプの材料／素材を生み出すに至っている。特に、電子材料の分野では、極微量存在する元素群がその特性に大きく影響を及ぼすものがあり、元素分析もこのような極微量元素の定量を可能とすることが要求されている。プラズマ分光法においても、超微量の分析に対応するために質量分析法が発光分析法に代わって普及する段階となっている。しかしながら、質量分析法は高真空排気システムが必要であることや、微量濃度領域に使用が限定される等の欠点があり、発光分析法ほどの機動性／汎用性に欠ける。このため、プラズマ発光分析法の高感度化は未だに重要な研究課題であると考えられる。

発光分析を高感度化するためには種々の方法が考えられるが、光検出及びデータ解析法に工夫を加えることにより、より低雑音で光信号を測定する方法もその一つである。特に、変調分光測定法は、試料原子からの光信号情報を選択的に取り出すことを可能とするものであり、その信号検出の高感度化に大きく貢献するものと考えられる。本研究では、変調測光法をその測定原理とする新たなスペクトル線強度評価法を開発する。

## 3. 研究成果の概要

変調分光測定法は、測定されるべき光強度に周期的な変動を加え、その変化分のみを選択的に検出する方法である。試料以外からの信号寄与やバックグラウンド成分は検出の対象とならないため、ブランク時（試料がないとき）の信号は原理的になくなる。このため、より微弱な信号まで識別することができ大幅な検出感度の向上が期待できる。

**ICP**プラズマにおいては、プラズマガス流量やガス組成が試料の発光強度に大きな影響を与えることが知られている。従って、通常の測定では純アルゴンガスを用い、そのガス流量を厳密に一定に保つ条件下での分光計測が行なわれる。一方、このガス流量を周期的に変動させることにより、結果として光強度が変動し変調測定が出来る条件を作り出すことができる。本研究においては、**ICP**のアルゴンプラズマガス

に数%の空気ガスを高速電磁弁を用いて数Hzの周波数で導入したところ、良好な変調環境を得た。この条件により実際分析を試みたところ、通常法と比較して定量下限が1桁以上向上することが確かめられ、また、測定精度（標準偏差）も大幅に改善することがわかった。この方法をプラズマガス流量変調法(Plasma gas flow modulation technique)と名づけて学会発表、国際会議報告、及び論文発表を行なった。

グロー放電プラズマにおいては、試料の発光強度に影響を与える実験因子の検討を行なった。高周波グロー放電プラズマの場合には、自己バイアス電圧とそれに起因するバイアス電流が重要な因子であることを見いだした。特に、プラズマに直流バイアス電流を導入することにより、発光強度が10倍程度増大することがわかった。この方法を自己バイアス電流制御法(Control of dc self-bias current)と名づけて、その原理や現象について学会発表、国際会議報告、及び論文発表を行なった。さらに、自己バイアス電圧、直流バイアス電流共に、高周波グロー放電プラズマを変調する場合の制御因子となり得る。実際にスイッチング回路により数百Hzの周波数で電圧あるいは電流を開閉したところ、良好な変調条件を得ることができた。この条件により実際分析を試みたところ、通常法と比較して定量下限が数10倍向上することが確かめられた。この方法を自己バイアス電圧／電流変調法(Self-bias voltage/current modulation technique)と名づけて、学会発表、国際会議報告、及び論文発表を行なった。

現在広範に使用されているICP及びグロー放電プラズマ発光分光分析法に、変調測光法を適用する測定手段を確立した。それにより、定量分析における定量下限の改善が可能となり、実際分析の高感度化に寄与するものと期待できる。



## 4. 報告資料

### (1) 原著論文の別刷

原著論文(2)-(8)、関連原著論文(9)-(14)、総説論文(15)

### (2) 学会報告等の講演要旨

学会発表要旨(1)-(15)、国際学会発表要旨(16)-(18)

### (3) 講演会等の講演要旨

講演会要旨(3)

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録しておりません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。